

**CROSS-LINKED TYPE SILICONE-CONTAINING COSMETIC****Publication number:** JP9071505**Publication date:** 1997-03-18**Inventor:** IYANAGI KOICHI**Applicant:** POLA CHEM IND INC**Classification:**

**- International:** A61K8/72; A61K8/89; A61Q1/00; A61Q1/04;  
A61Q1/06; A61Q1/12; C08G77/28; C08G77/388;  
C08L83/08; A61K8/72; A61Q1/00; A61Q1/02;  
A61Q1/12; C08G77/00; C08L83/00; (IPC1-7):  
A61K7/00; C08G77/388

**- European:****Application number:** JP19960019133 19960205**Priority number(s):** JP19960019133 19960205; JP19950183557 19950627

Report a data error here

**Abstract of JP9071505**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a cosmetic improved in water repellency and compatibility with formulation component and having excellent functional characteristics and good in make-up persistence. **SOLUTION:** This cosmetic uses a cross-linked silicone obtained by cross-linking a silicone of formula I [R is a hydrocarbon which may have a substituent group; A is a divalent hydrocarbon which may have a substituent group; (n) is 0 or a natural number; (m) is a natural number, with the proviso that in either one of R and A, at least one H atom is replaced with F] with a cross-linking agent of formula II (X is a halogen other than F; Q is a divalent hydrocarbon which may have a substituent group). A compound of formula III [(p) is a natural number] is especially preferably used as the cross-linked silicone. Further, a compound of formula IV [(s), (t) and (u) are each a natural number; R<9> is an alkyl; R<10> and R<11> are each a fluoroalkyl or an alkyl (at least either one thereof is a fluoroalkyl)] is preferably used as the cross-linked silicone. The content of the cross-linked silicone is 0.1-80wt.% based on total amount.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-71505

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/00			A 6 1 K 7/00	J
C 0 8 G 77/388	NUJ		C 0 8 G 77/388	NUJ

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平8-19133

(22) 出願日 平成8年(1996)2月5日

(31) 優先権主張番号 特願平7-183557

(32) 優先日 平7(1995)6月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000113470

ポーク化成工業株式会社  
静岡県静岡市弥生町6番48号

(72) 発明者 井柳 宏一

神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560ポーク化  
成工業株式会社戸塚研究所内

(74) 代理人 弁理士 遠山 勉 (外2名)

(54) 【発明の名称】 架橋型シリコーン含有化粧品

(57) 【要約】

【課題】 化粧持ちの改善に有用な親水性と処方成分の相溶性が改善され、優れた官能特性と機能を有する化粧料を提供することを課題とする。

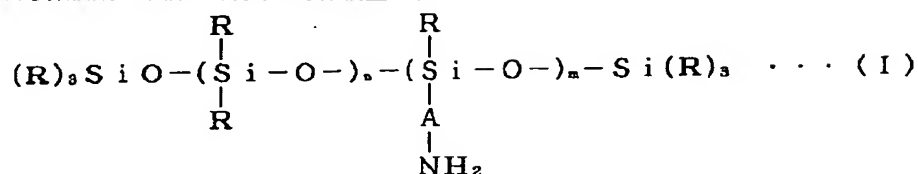
【解決手段】 化粧料の成分として、アミノ炭化水素基を有するシリコーンを二塩基酸のジクロライドで架橋して得られる含フッ素架橋型シリコーンを含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)で表される化合物を一般式(II)で表される架橋剤で架橋して得られる架橋型シリ

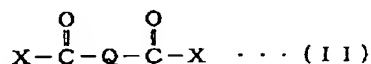
コーンを含有する化粧料。

【化1】



(式(I)中、Rは各々独立に、置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、これらは相互に同じでも異なってもよい。Aは、置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。nは0又は自然数を表し、mは自然数を表す。ただし、R又はAのいずれかは少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されているものとする。)

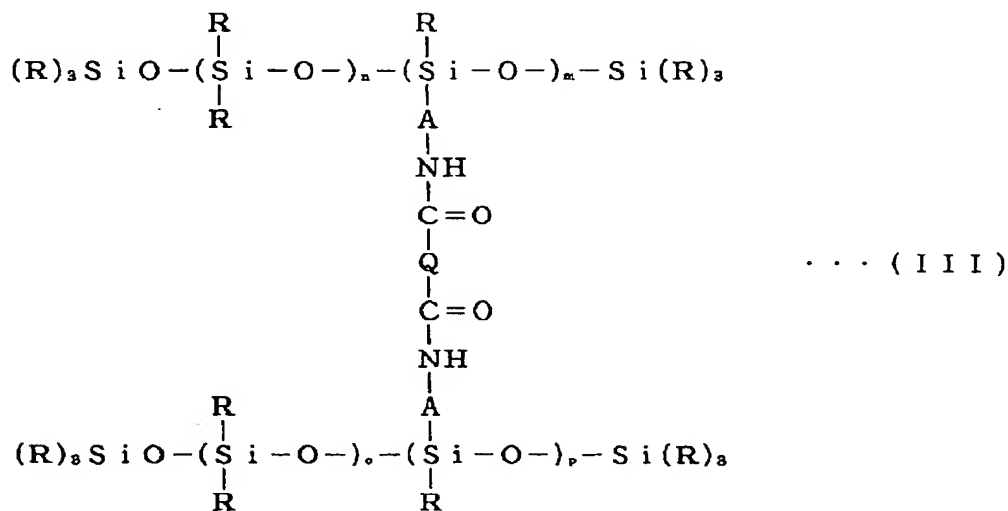
【化2】



(式(II)中、Xはフッ素原子以外のハロゲン原子を表し、Qは置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。)

【請求項2】 架橋型シリコーンが一般式(III)で表される構造を有する、請求項1記載の化粧料。

【化3】

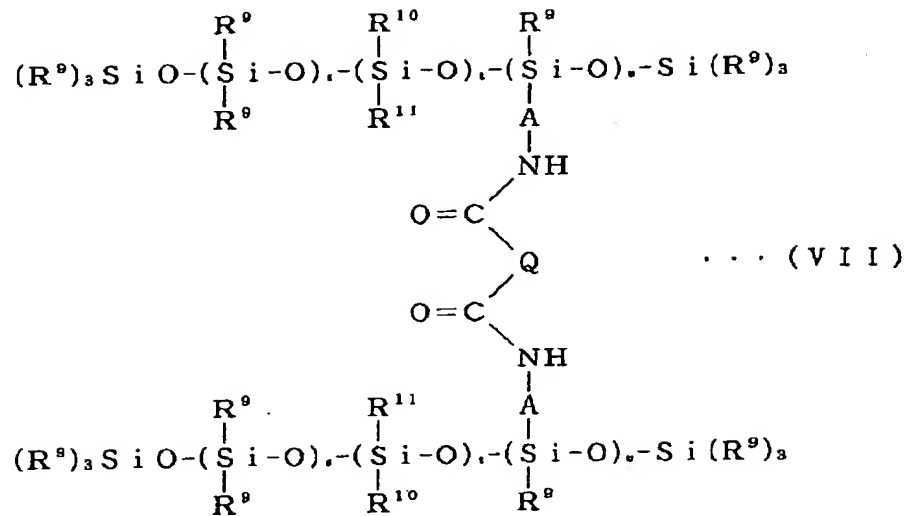


(式(III)中、Rは各々独立に、置換基を有してもよい炭化水素基を表し、これらは相互に同じでも異なってもよい。AおよびQは、各々置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。nおよびmは各々0又は自然数を表し、mおよびpは各々自然数を表す。ただ

し、R又はAのいずれかは少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されているものとする。)

【請求項3】 架橋型シリコーンが一般式(VII)で表される構造を有する、請求項1または2記載の化粧料。

【化4】

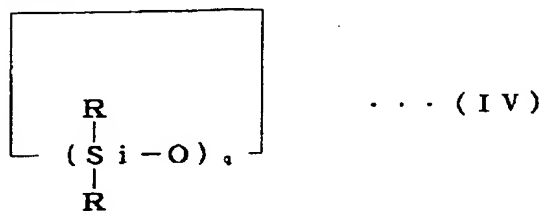


(式(VII)中、s、t、及びuは各々自然数を表す。R<sup>9</sup>は炭素数1~4のアルキル基を表し、これらは相互に同じであっても異なってもよい。R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>はフルオロアルキル基または炭素数1~4のアルキル基を表し、かつR<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>のうちの少なくともいずれかはフルオロアルキル基である。AおよびQは各々置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。)

【請求項4】 式(VII)のR<sup>9</sup>がメチル基である、請求項3記載の化粧料。

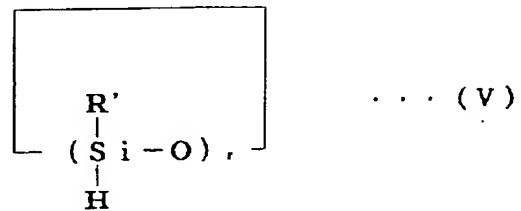
【請求項5】 架橋型シリコンが、一般式(IV)で表される化合物と一般式(V)で表される化合物とを共重合させるか、または一般式(V)で表される化合物のみを重合させた後、これに一般式(VI)で表される化合物を反応させて一般式(I)で表される化合物を生成する工程、及び、前記工程で得られる一般式(I)で表される化合物と一般式(II)で表される化合物とを反応させる工程を含む方法により製造される、請求項1~4のいずれかに記載の化粧料。

【化5】



(式(IV)中、Rは式(I)におけるのと同義であり、qは4以上の整数を表す。)

【化6】



(式(V)中、R'は置換基を有していてもよい炭化水素基又は水素原子を表し、rは4以上の整数を表す。)

【化7】

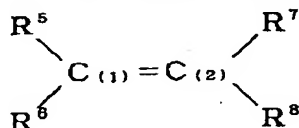


(式(VI)中、R<sup>1</sup>は水素原子；R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>もしくはTと結合していてもよい炭化水素基；またはC<sub>(2)</sub>との

結合を表す。R<sup>2</sup>は水素原子；またはR<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>もしくはTと結合していてもよい炭化水素基を表す。R<sup>3</sup>は

水素原子； $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ もしくは $T$ と結合していてもよい炭化水素基；または $C_{(1)}$ との結合を表す。 $T$ は $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、または $R^4$ と結合していてもよい炭化水素基を表す。 $R^4$ は水素原子；または $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ もしくは $T$ と結合していてもよい炭化水素基を表す。尚、ここでいう炭化水素基は、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、またはカルボニル基を有することができる。）

【請求項6】 架橋型シリコンが、一般式(IV)で表



(式(VIII)中、 $R^5$ は水素原子；または $R^6$ 、 $R^7$ 、もしくは $R^8$ と結合していてもよい炭化水素基を表す。 $R^6$ は水素原子； $R^5$ 、 $R^7$ 、もしくは $R^8$ と結合していてもよい炭化水素基；または $C_{(2)}$ との結合を表す。 $R^7$ は水素原子； $R^5$ 、 $R^6$ 、もしくは $R^8$ と結合していてもよい炭化水素基を表す。 $R^8$ は水素原子； $R^5$ 、 $R^6$ 、もしくは $R^7$ と結合していてもよい炭化水素基；または $C_{(1)}$ との結合を表す。尚、ここでいう炭化水素基は、酸素原子、窒素原子、カルボニル基またはハロゲン基を有することができる。)

【請求項7】 架橋型シリコンの含有量が、化粧品全量に対し0.1～80重量%である、請求項1～6のいずれかに記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、架橋型シリコンを含有する化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】化粧品の分野において、化粧崩れは重要な問題であり、化粧崩れは化粧料原料中の親水性成分に起因すると言われていた。化粧崩れを防ぐためには、親水性の高い成分を化粧料に配合し、水に対して強固な被膜を作ることが有効であると言われていた。更に、メイクアップ化粧料などにおいては、ツヤの維持が化粧持ちを良くすることも知られていた。かかる点から、ツヤの向上、親水性の向上等の起因物質としてシリコン類が重要な原料となっている。なかでも三次元構造を有するシリコンは、親水性が格段に改善されるので、近年の注目原料である。

【0003】化粧料の分野においても、従来知られている三次元シリコンは、ポリメチルシルセスキオキサン構造或いは末端をトリアルキルシリル化したシリカの構造(シリコンワニス)をしているが、これによって作られる被膜は、柔軟性に欠けており、粉体などのコーティングをする上で、この被膜特性が災いする場合が少なかつた。特に、化粧持ちにおいて、被膜が柔軟性に

される化合物と一般式(V)で表される化合物とを共重合させるか、または一般式(V)で表される化合物のみを重合させた後、これに一般式(VI)で表される化合物と一般式(VIII)で表される化合物とを反応させて一般式(I)で表される化合物を生成する工程を含む方法により製造される、請求項1～5のいずれかに記載の化粧料。

【化8】

... (VIII)

欠けるために皮膚より脱落し化粧くずれを起こすことがあった。

【0004】更に、近年になって、化粧崩れの原因の一つに皮脂によるくずれがあることが指摘され、親水性のみならず、親油性を有する原料の出現が望まれるようになってきた。親油性を併せて有するシリコンとしてフッ素化シリコンがあるが、他の化粧料用の成分との相溶性が良好で強固な被膜を形成するフッ素化シリコンは未だ得られていなかった。

【0005】後記一般式(I)で表されるシリコンを一般式(II)で表される架橋剤で架橋して得られるシリコン、取り分け、一般式(III)で表されるシリコンは、新規の化合物であり、この化合物が親水性及び親油性を有し且つ柔軟で強固な被膜を形成することは全く知られていなかった。また、後記一般式(II)で表される化合物がシリコン類の有用な架橋剤であることは全く知られていなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、化粧持ちのよい化粧料を提供することを課題とする。

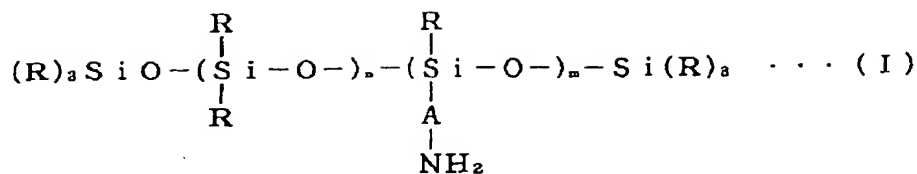
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の状況を踏まえて、化粧持ちの改善に有用な親水性及び親油性を有する柔軟な被膜を形成する素材を求めて鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(I)で表されるシリコンを下記一般式(II)で表される架橋剤で架橋して得られるシリコンにそのような性質が備わっていることを見出し本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は一般式(I)で表される化合物を一般式(II)で表される架橋剤で架橋して得られる架橋型シリコンを含有する化粧料、

【0009】

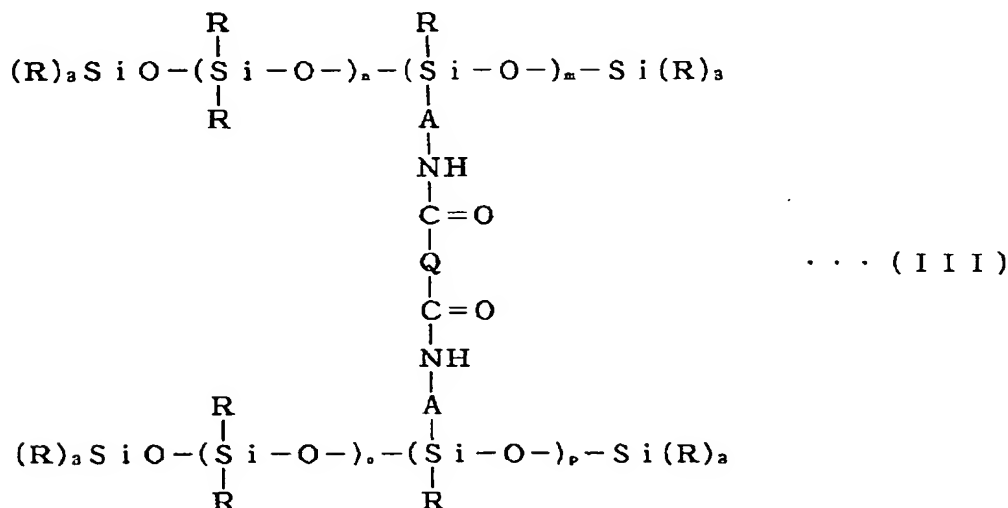
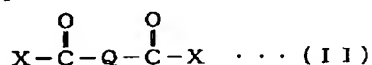
【化9】



【0010】(式(I)中、Rは各々独立に、置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、これらは相互に同じでも異なってもよい。Aは、置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。nは0又は自然数を表し、mは自然数を表す。ただし、R又はAのいずれかは少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されているものとする。)

【0011】

【化10】



【0015】(式(III)中、Rは各々独立に、置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、これらは相互に同じでも異なってもよい。AおよびQは、各々置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。nおよびoは各々0又は自然数を表し、mおよびpは各々自然数を表す。ただし、R又はAのいずれかは少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されているものとする。)

【0016】に関する。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0018】(1) 本発明の必須成分である架橋型シリコン

本発明のシリコンは、前記一般式(I)で表されるシリコンを一般式(II)で表される架橋剤で架橋して得

【0012】(式(II)中、Xはフッ素原子以外のハロゲン原子を表し、Qは置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。)

【0013】好ましくは一般式(III)で表される構造を有する架橋型シリコンを含有する化粧品、

【0014】

【化11】

られるシリコンであり、好適な例としては一般式(II I)で表される構造を有する。

【0019】一般式(I)及び(III)中、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基であるが、炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基である。これらの基の炭素数は1~20が好ましく、更に好ましくは、1~10である。これは、炭化水素基が大きすぎると炭化水素基の性質が強く出すぎるためである。中でもメチル基は製造のし易さの点でフッ素原子を含まないアルキル基として好ましい。

【0020】一般式(II)及び(III)中のQは、置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表すが、好ましいものは低鎖長の脂肪族又は芳香族の炭化水素基である。これは、架橋部分が長すぎると、シリコン部分の特性を損なうからである。このようなQの好ましい

基としては、低鎖長ポリメチレン基及びフェニレン基である。中でも1, 2-及び1, 4-のフェニレン基が好ましい。これは、このような構造を採ることにより被膜の強度と柔軟性において良好なバランスのものが得られるからである。ここで、一般式(I I)で表される化合物の具体例としては、アジピン酸ジクロライド、1, 4-シクロヘキサジカルボニルジクロライド、2, 5-ビス(ベンチルオキシ)-1, 4-ベンゼンジカルボニルクロライド、サクシニルジクロライド、パーフルオロサクシニルクロライド(C I C O C F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C O C I)等が挙げられる。

【0021】一般式(I)及び(I I I)中のAは、置換基を有していてもよい二価の炭化水素基であるが、炭化水素基として好ましいものは、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ポリメチレン基である。これらの基の炭素数は1~20が好ましく、更に好ましくは1~10である。これは、炭化水素基が大きすぎると炭化水素基の性質が強くなりすぎるためである。

【0022】上記式(I)及び(I I I)中、RまたはAのいずれかは、少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されているものである。ここで、本発明のシリ

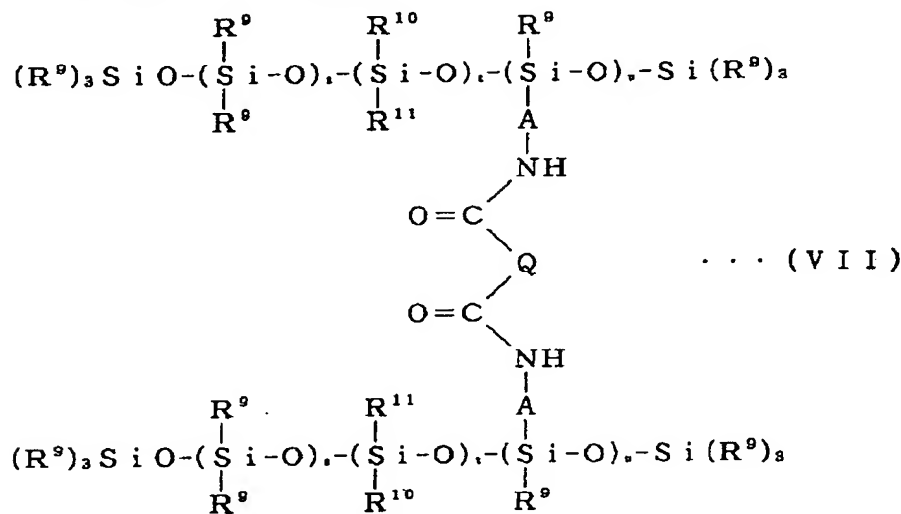
コーンにおける含フッ素炭化水素基の全炭化水素基に対する割合は、40~90モル%が好ましく、更に好ましくは60~80モル%である。これは、含フッ素炭化水素基の全炭化水素基に対する割合に、相溶性と撈水性のバランスに対して適切な領域があるためである。

【0023】本発明のシリコーンの重合度、即ち、n+m或いはo+pの値は、10~1000が好ましく、更に好ましくは16~200である。更に、架橋率即ちm/m+nとp/o+pの平均値は0.0001~0.8が好ましく、更に好ましくは0.001~0.5である。これは、この値が大きすぎると溶解性が損なわれ、小さすぎると被膜特性が損なわれるからである。

【0024】本発明のシリコーンにおいては、一つの架橋構造中に二つのアミド結合を有し、三次元構造をとりながら柔軟性を有する被膜を形成するため、通常の三次元構造のシリコーン類に比して、密着性が良く、皮膚より剥離することが少ない。これらのシリコーン類で好ましいのは一般式(V I I)で表されるシリコーンである。

【0025】

【化12】



【0026】式(V I I)中、s、t、及びuは各々自然数を表す。R<sup>9</sup>は炭素数1~4のアルキル基を表し、これらは相互に同じであっても異なってもよい。R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>はフルオロアルキル基または炭素数1~4のアルキル基であり、かつR<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>のいずれかはフルオロアルキル基である。AおよびQは前記したものと同義である。)

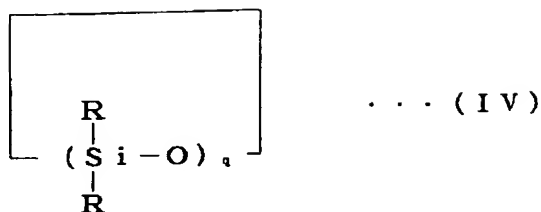
【0027】(2) 本発明の必須成分である架橋型シリコーンの製造方法

本発明のシリコーンは、例えば、一般式(IV)で表される化合物と一般式(V)で表される化合物とを共重合さ

せるか、または一般式(V)で表される化合物のみを重合させた後、これに一般式(VI)で表される化合物を反応させて一般式(I)で表される化合物を生成する工程、及び、前記工程で得られる一般式(I)で表される化合物と一般式(II)で表される化合物とを反応させる工程を含む方法により製造することができる。

【0028】

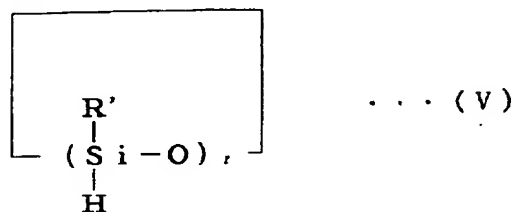
【化13】



【0029】(式(IV)中、Rは式(I)におけるのと同義であり、qは4以上の整数を表す。)

【0030】

【化14】



【0033】(式(VI)中、R<sup>1</sup>は水素原子；R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>もしくはTと結合しているもよい炭化水素基；またはC<sub>(2)</sub>との結合を表す。R<sup>2</sup>は水素原子；またはR<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>もしくはTと結合しているもよい炭化水素基を表す。R<sup>3</sup>は水素原子；R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>もしくはTと結合しているもよい炭化水素基；またはC<sub>(1)</sub>との結合を表す。TはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、またはR<sup>4</sup>と結合している

【0031】(式(V)中、R'は置換基を有しているもよい炭化水素基又は水素原子を表し、rは4以上の整数を表す。)

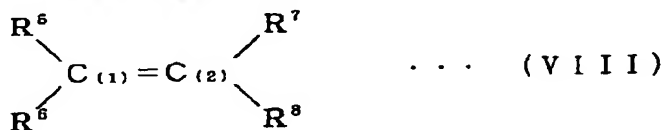
【0032】

【化15】

もよい炭化水素基を表す。R<sup>4</sup>は水素原子；またはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>もしくはTと結合しているもよい炭化水素基を表す。尚、ここでいう炭化水素基は、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、またはカルボニル基を有することができる。)

【0034】

【化16】



【0035】(式(VII)中、R<sup>5</sup>は水素原子；またはR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、もしくはR<sup>8</sup>と結合しているもよい炭化水素基を表す。R<sup>6</sup>は水素原子；R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、もしくはR<sup>8</sup>と結合しているもよい炭化水素基；またはC<sub>(2)</sub>との結合を表す。R<sup>7</sup>は水素原子；R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、もしくはR<sup>8</sup>と結合しているもよい炭化水素基を表す。R<sup>8</sup>は水素原子；R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、もしくはR<sup>7</sup>と結合しているもよい炭化水素基；またはC<sub>(1)</sub>との結合を表す。尚、ここでいう炭化水素基は、酸素原子、窒素原子、カルボニル基またはハロゲン基を有することができる。)

【0036】本発明のシリコンの製造方法を、以下の反応式(1)に示す。本発明の方法は、具体的には、一般式(IV)の化合物と一般式(V)の化合物を重合させた後、珪素原子に結合した水素原子に一般式(VII I)に示す化合物を反応させ、しかる後に、残存してい

る珪素原子に結合した水素原子と一般式(VI)の化合物を反応させ、アミノ基を側鎖に導入して一般式(I)に表される化合物と為し、このアミノ基に一般式(II)で表される架橋剤を反応させ、架橋構造を導入することにより、一般式(III)のシリコンを得ることができる。これらは、通常のシリコン類の製造方法に準じれば容易に製造できる。

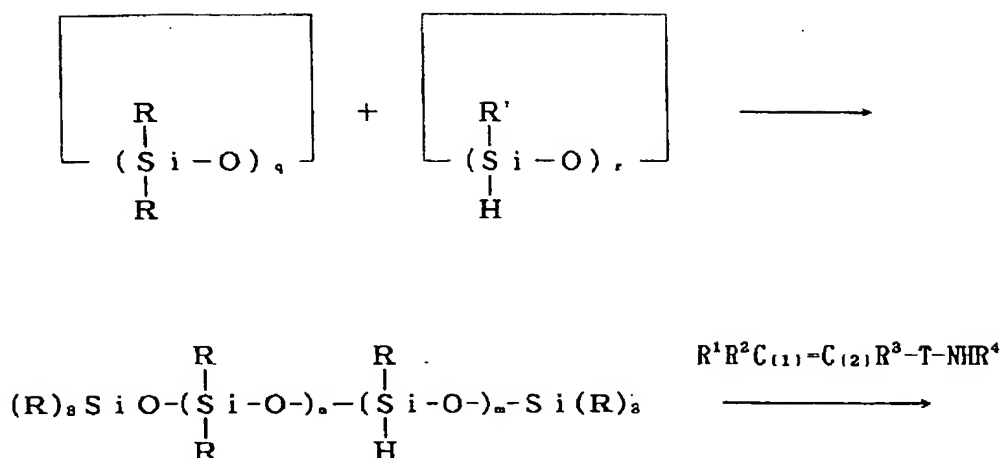
【0037】又、本発明のシリコンは、一般式(V)に示される化合物のみを開環重合させ、珪素に結合した水素原子の一部を一般式(VII I)に示される化合物と反応させ、しかる後に残存している珪素に結合した水素原子と一般式(VI)に示される化合物と反応させ、これに一般式(II)で表される架橋剤を反応させて得ることもできる。

【0038】



【化17】

【反応式(1)】



【0039】(R、A、m、n、X、Q、o、p、q、r、T、W、Yはそれぞれ前記したものと同義である。)

【0040】ここで、前記一般式(IV)で表される化合物の具体例としては、ポリジメチルシロキサン環状四量体、ポリジエチルシロキサン環状四量体、ポリジプロピルシロキサン環状四量体、ポリジブチルシロキサン環状四量体、ポリメチルビニルシロキサン環状四量体、ポリジフェニルシロキサン環状四量体、ポリフェニルメチルシロキサン環状四量体等が挙げられる。

【0041】前記一般式(V)で表される化合物の具体例としては、ポリメチルヒドロジェンシロキサン環状四量体、ポリエチルヒドロジェンシロキサン環状四量体、ポリジフェニルヒドロジェンシロキサン環状四量体等が挙げられる。

【0042】前記一般式(VI)で表される化合物の具体例としては、2-ブテニルアミン、3-ブテニルアミン、プロパルギルアミン、2-シクロヘキセニルアミン、1-アリルピペラジン、1-プロパルギルピペラジン、アクリルアミド、メタクリルアミド、1-(4-フルオロ-2-ブテニル)ピペラジン等が挙げられる。

【0043】前記一般式(VIII)で表される化合物の具体例としては、1-ペンテン、ブチルアクリレート、オレイン酸メチル、2-ブテン-1、4-ジオールジアセテート、N-アリルピペラジン、1、4-ビス(アリルピペラジン)、4、4、4-トリフルオロ-1-ブテン、2、2、3、4、4、4-ヘキサフルオロブチルアクリレート、1、1、1、3、3、3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1-(2-ブテニル)-4-(2、2、3、4、4、4-ヘキサフルオロブチル)ピペラジン等が挙げられる。

【0044】かくして得られたシリコーンは撥水性及び

撥油性に優れるため、化粧品原料として大変有益である。

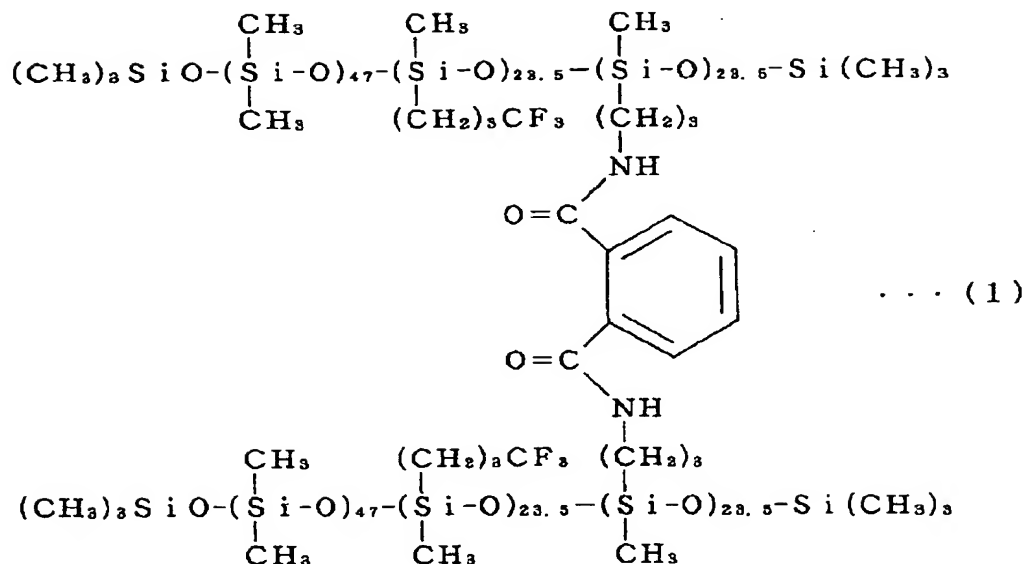
【0045】以下に製造例を挙げて、これらのシリコーンの製造方法について更に詳しく説明する。

【0046】<製造例1>ポリジメチルシロキサン環状四量体100gとポリメチルヒドロジェンシロキサン環状四量体96gと濃硫酸10gとをトルエン中、加熱攪拌して重合させ、これに30gのヘキサメチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。この重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約96であった。また、プロトンNMRのメチル基と珪素に結合した水素の比より、重合体中のジメチルシロキサンとメチルヒドロジェンシロキサンの比はほぼ1:1であることがわかった。

【0047】この重合体全量と10gのアリルアミンと10gの1、1、1-トリフルオロ-3-ブテンとを、トルエン500mLを溶媒にして、塩化白金酸の存在下加熱攪拌し、フッ化炭化水素基とアミノ基を導入した。更に、この反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した17gのフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒:ノルマルヘキサン:ジエチルエーテル=100:0→0:100)で精製し、一般式(I)に示されるシリコーン110gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式(I)のうち以下に示す化学式(1)の構造を支持していた。(シリコーン1)

【0048】

【化18】



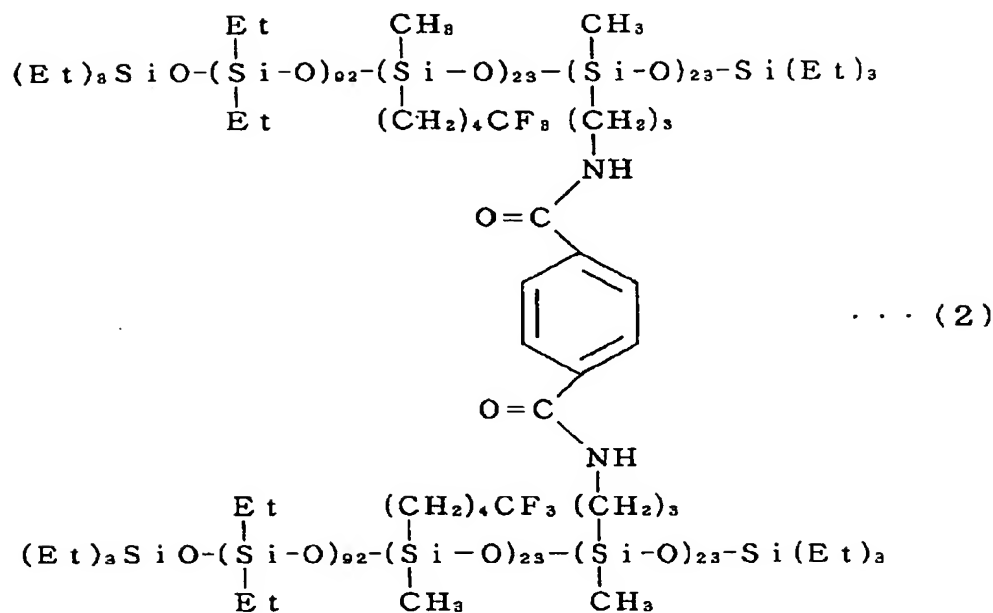
【0049】＜製造例2＞ポリジエチルシロキサン環状四量体100gとポリメチルヒドロジェンシロキサン環状四量体45gと濃硫酸10gとを、トルエン中で加熱撹拌して重合させ、これに40gのヘキサエチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。得られた重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約140であった。また、プロトンNMRのメチル基と珪素に結合した水素の比より、ジエチルシロキサンとメチルヒドロジェンシロキサンの比はほぼ2:1であることがわかった。

【0050】この重合体全量と5gのアリルアミンと6gの1, 1, 1-トリフルオロ-4-ペンテンとを、塩

化白金酸の存在下、トルエン500mLを溶媒にして加熱撹拌し、フルオロアルキル基及びアミノ基を導入した。更に、この反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した8gのテレフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル=100:0→0:100）で精製し、一般式（I）に示されるシリコーン98gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式（I）のうち以下に示す化学式（2）の構造を支持していた。（シリコーン2）

【0051】

【化19】



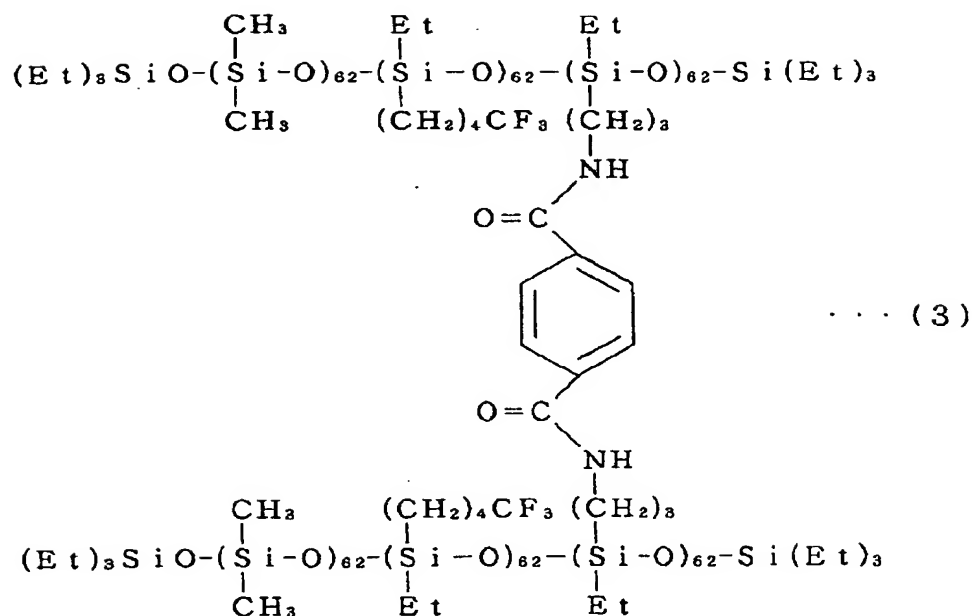
【0052】＜実施例3：シリコーンの製造例3＞ポリジメチルシロキサン環状四量体50gとポリエチルハイドロジェンシロキサン環状四量体100gと濃硫酸10gとを、トルエン中で加熱撹拌して重合させ、これに40gのヘキサエチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。得られた重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約190であった。また、プロトンNMRのメチル基と珪素に結合した水素の比より、ジメチルシロキサンとエチルハイドロジェンシロキサンの比はほぼ1：2であることがわかった。

【0053】この重合体全量と15gのアリルアミンと5gの1，1，1-トリフルオロ-4-ペンテンとを、

トルエン500mLを溶媒にして、塩化白金酸の存在下加熱撹拌し、フルオロアルキル基及びアミノ基を導入した。更に、この反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した23gのテレフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル＝100：0→0：100）で精製し、一般式（I）に示されるシリコーン88gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式（I）のうち以下に示す化学式（3）の構造を支持していた。（シリコーン3）

【0054】

【化20】



【0055】＜製造例4＞ポリジブチルシロキサン環状四量体100gとポリエチルハイドロジェンシロキサン環状四量体50gと濃硫酸10gとを、トルエン中で加熱撹拌して重合させ、これにヘキサブチルジシロキサン50gを加えてエンドキャッピングした。

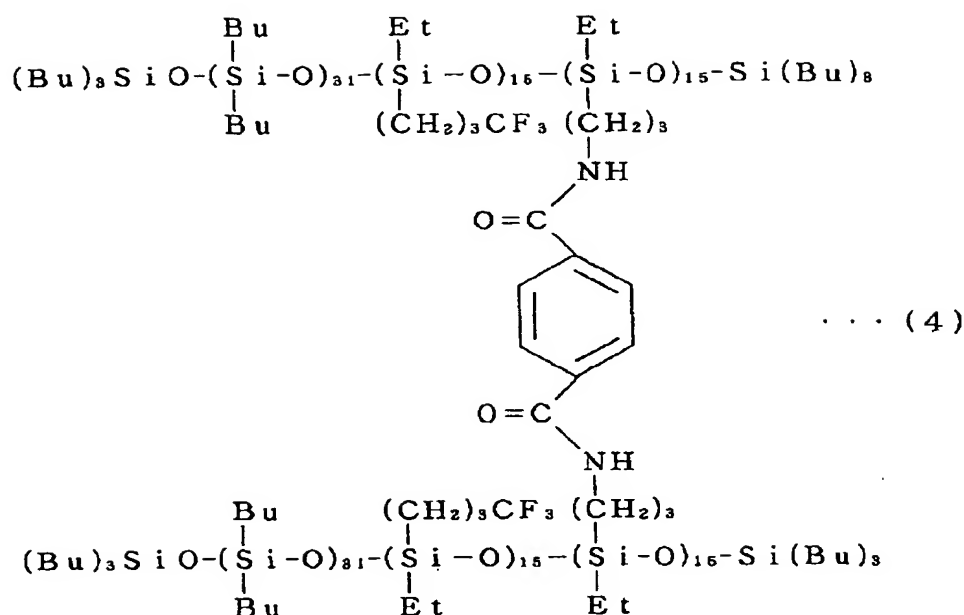
【0056】反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。得られた重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約64であった。また、プロトンNMRのアルキル基と珪素に結合した水素の比より、ジブチルシロキサンとエチルハイドロジェンシロキサンの比はほぼ1:1であることがわかった。

【0057】この重合体全量と5gのアリルアミンと5gの1, 1, 1-トリフルオロ-3-ブテンとを、トル

エン500mLを溶媒にして、塩化白金酸の存在下加熱撹拌し、フルオロアルキル基及びアミノ基を導入した。更に、この反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した15gのテレフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル＝100：0→0：100）で精製し、一般式（I）で表されるシリコン72gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式（I）のうち以下に示す化学式（4）の構造を支持していた。（シリコン4）

【0058】

【化21】



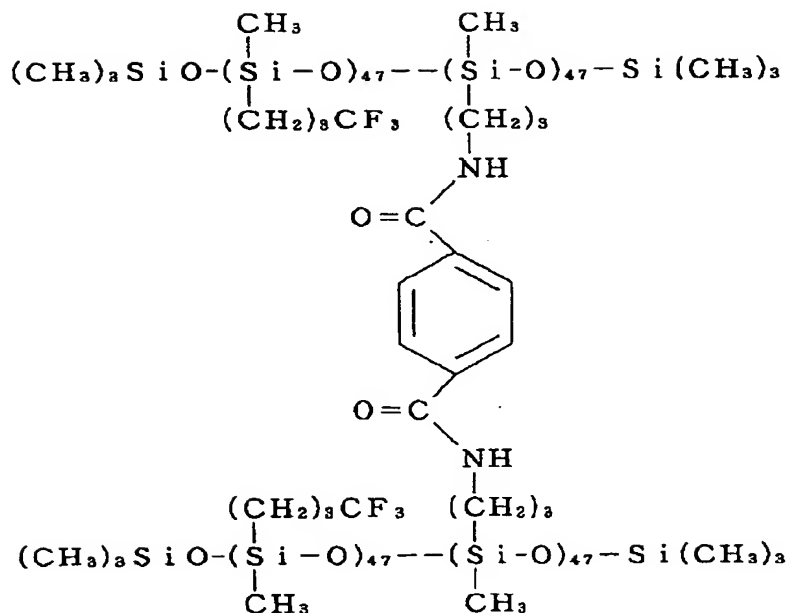
【0059】＜製造例5＞200gのポリメチルハイドロジェンシロキサン環状四量体に10gの濃硫酸とトルエン300mLを加え、3時間加熱還流し30gのヘキサメチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。このものを水洗し、更に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、溶媒を留去して重合体を得た。

【0060】得られた重合体に20gのアリルアミンと20gの1,1-ジフルオロ-3-ブテンを加え、トルエン中塩化白金酸の存在下4時間加熱還流し、アミノ基とフルオロアルキル基を導入した。更にこの反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した30gのテレフタル酸ジクロライ

ドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒；ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル＝100：0→0：100）で精製し、一般式（I）で表されるシリコーン63gを得た。アミノ基とフルオロアルキル基の導入比はほぼ等量であった。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式（I）のうち以下に示す化学式（5）の構造を支持していた。（シリコーン5）

【0061】

【化22】



... (5)

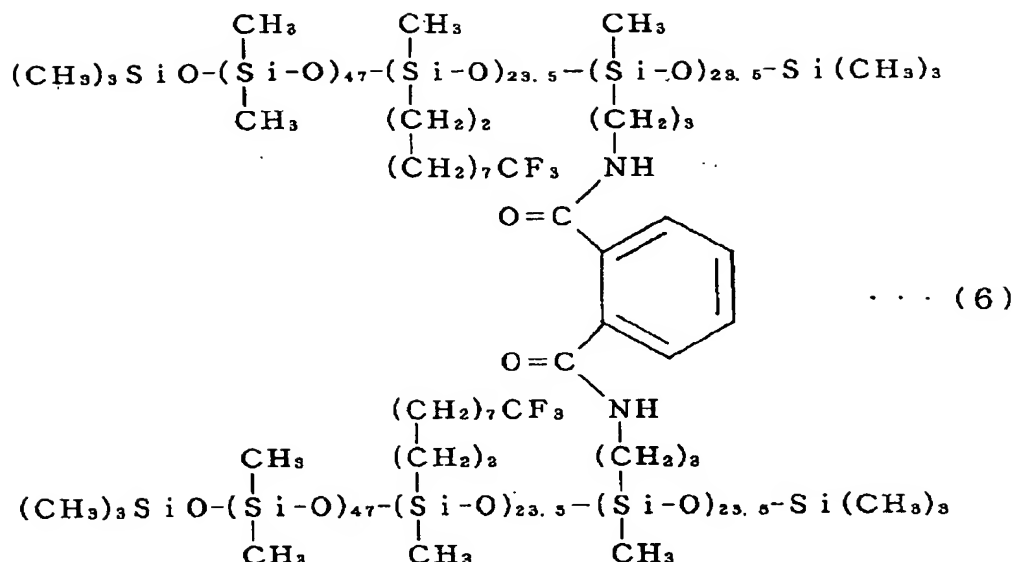
【0062】＜製造例6＞ポリジメチルシロキサン環状四量体100gとポリメチルヒドロジェンシロキサン環状四量体96gと濃硫酸10gとをトルエン中、加熱攪拌して重合させ、これに30gのヘキサメチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。この重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約96であった。また、プロトンNMRのメチル基と珪素に結合した水素の比より、重合体中のジメチルシロキサンとメチルヒドロジェンシロキサンの比はほぼ1:1であることがわかった。

【0063】この重合体全量と10gのアリルアミンと78gの1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘプタデカフルオロ-9

-デセンとを、トルエン500mLを溶媒にして、塩化白金酸の存在下加熱攪拌し、アミノ基とフッ化炭化水素基を導入した。更にこの反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した35gのフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル＝100：0→0：100）で精製し、一般式（I）で表されるシリコーン135gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式（I）のうち以下に示す化学式（6）の構造を支持していた。（シリコーン6）

【0064】

【化23】



【0065】<製造例7>ポリジメチルシロキサン環状四量体100gとポリメチルハイドロジェンシロキサン環状四量体96gと濃硫酸10gとをトルエン中、加熱攪拌して重合させ、これに30gのヘキサメチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。この重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約96であった。また、プロトンNMRのメチル基と珪素に結合した水素の比より、重合体中のジメチルシロキサンとメチルハイドロジェンシロキサンの比はほぼ1:1であることがわかった。

【0066】この重合体全量と10gのアリルアミンと42gの1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-ノナフルオロ-5-ヘキセンとを、トルエン500mLを溶媒

にして、塩化白金酸の存在下加熱攪拌し、アミノ基とフッ化炭化水素基を導入した。更にこの反応物に200 mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200 mLのトルエンに溶解した35 gのテレフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒；ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル＝100：0→0：100）で精製し、一般式（I）で表されるシリコーン114 gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式（I）のうち以下に示す化学式（7）の構造を支持していた。（シリコーン7）

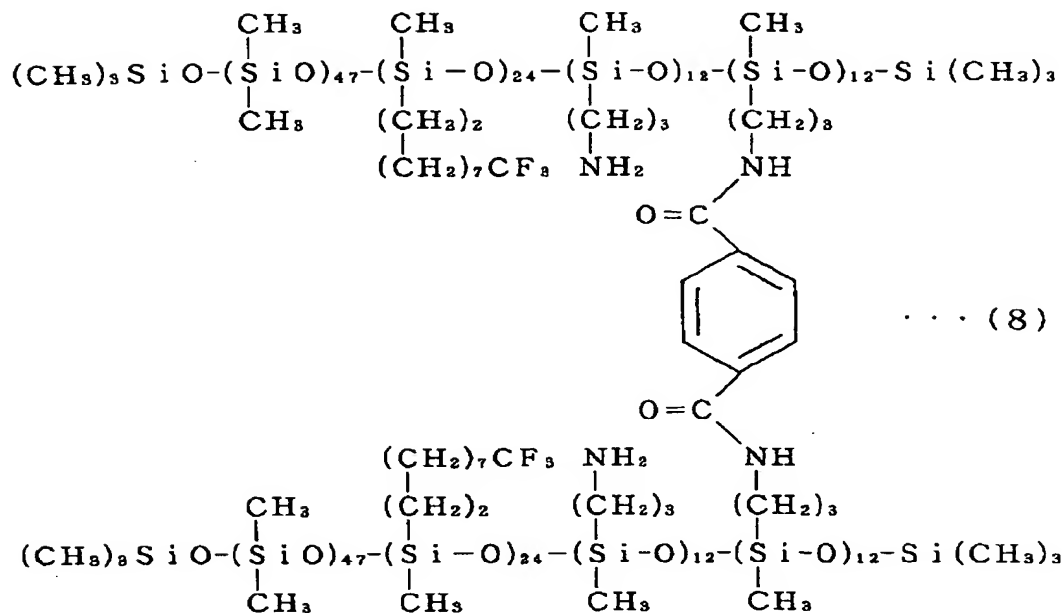
【0067】

【化24】



【化25】





### 【0071】(3) 本発明の化粧料

本発明の化粧料は、上述した特定の架橋型シリコーンを含有することを特徴とする。本発明の化粧料は、剤形としては特段の限定はなく、基礎化粧料、メイクアップ化粧料、頭髮用化粧料、洗浄用化粧料などが例示できる。本発明の化粧料における前記架橋型シリコーンの好ましい含有量は、化粧料の剤形により異なるが、0.1～80重量%であり、更に好ましくは、クリーム等の基礎化粧料においては、0.5～40重量%、ファンデーション等のメイクアップ化粧料では0.5～20重量%である。

【0072】本発明の化粧料は、必須成分である前記架橋型シリコーン以外に、通常化粧料に用いられる任意成分を含有することができる。任意成分としては、ワセリン、流動パラフィン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素類、ポリジメチルシロキサン等のシリコーン類、ホホバ油、セチルステアレート等のエステル類、牛脂、オリーブ油等のトリグリセリド類、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸、セタノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコール類、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤等の活性剤類、グリセリン、1,3-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等の多価アルコール類、カーボール、グアガム等の水溶性高分子類、防腐剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤、無機塩類、粉体類、色素、ビタミン、生薬エキス等が挙げられる。これらの任

意成分と前記架橋型シリコーンとを通常の方法で製剤化することにより、本発明の化粧料を得ることができる。

【0073】本発明の上述した一般式(I)で表されるシリコーンを一般式(II)で表される架橋剤で架橋して得られる架橋型シリコーンのうち、好ましいものは一般式(III)で表されるシリコーンであり、更に好ましいものは一般式(VII)で表されるシリコーンである。

### 【0074】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明について更に詳しく説明するが、本発明がこれら実施例に何等限定を受けないことは言うまでもない。

【0075】＜実施例1～4：配合例＞下記表1の処方に則って基礎化粧料を作成した。即ち、A、Bを80℃に加熱して各成分を溶解し、AにBを徐々に加え、乳化し攪拌冷却してクリームを得た。このとき本発明の必須構成要素であるシリコーンは相溶性がよいため乳化しやすく、乳化に当たっては特段の注意は必要としない。尚、実施例1の本発明における必須成分であるシリコーンの代わりにホンプリンを同量用いたところ、乳化できずに二層分離した。これらの基礎化粧料で肌を整えた後、メイクアップすると化粧の持ちがよいことが確認された。即ち、これらは基礎化粧料であると同時にアンダーメイクアップの機能も有することがわかった。

### 【0076】

#### 【表1】

【表1】

成分		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
A	マイロクリスタリナックス	8	8	8	8
	セタノール	5	5	5	5
	POE(20)ヘキサエーテル	1.4	1.4	1.4	1.4
	ポリタリモノレート	0.8	0.8	0.8	0.8
	ポリジメチルシロキサン			5	9.5
	シリコーン1	10			
	シリコーン2		2	5	
	シリコーン3				0.5
	シリコーン4		3		
	シリコーン5		5		
B	メチルパラベン	0.3	0.3	0.3	0.3
	1,3-ブタンジオール	10	10	10	10
	水	61.5	61.5	61.5	61.5

【0077】＜実施例5～8：配合例＞下記表2に則ってファンデーションを作成した。即ち、処方成分をニーダーに秤込み、80℃に加熱しながら混練りし、金皿に詰めて加圧成形し、ファンデーションを得た。これらのものを上腕部に塗布し、流水下、指で擦ったが、何れのファンデーションについても、落ちは認められなかつ

た。シリコーンを従来のポリジメチルシロキサンに変えた以外は同様にして行った場合は、流水下の擦りに対して抵抗性が少なかった。

【0078】

【表2】

【表2】

成分	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
セリサイト	25	25	25	25
タルク	25	25	25	25
カルナウバワックス	5	5	5	5
マイロクリスタリナックス	10	5	1	1
流動パラフィン	10	10	10	10
香料	1	1	1	1
酸化チタン	20	20	20	20
ベンガラ	3	3	3	3
シリコーン1	1			
シリコーン2		5		
シリコーン3			5	
シリコーン4				5
シリコーン5		1	5	5

【0079】＜実施例9～12：配合例＞下記の表3の処方に従ってリップカラーを作成した。即ち、処方成分を80℃で加熱溶解分散し、60℃の加温ロールをか

け、再度90℃に加熱して金型に流し込み、冷却して取り出し、リップカラーを得た。尚、このリップカラー中の本発明の必須構成要素である架橋型シリコーンを、通

常のシリコーンワニス（三次元構造）に置換したものと色移りのしやすさを比較したところ、これら実施例のものの方が優れていた。更に、これら従来品に市販の口紅オーバーコートを塗布した場合と実施例のものとの場合とを対比したところ、色移りのしにくさはこの従来品

【表3】

の組合せと同等であり、本発明の化粧料は一品のみで、従来品二品の組合せの機能を有することがわかった。

【0080】

【表3】

成分	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
ポリメチルシロキサン	9	9	9	9
ポリエチレン粉末	4	4	4	4
モクロウ	2	2	2	2
カルナウバワックス	1	1	1	1
水添椰子油	5	5	5	5
ラノリン	12	12	12	12
ポリメチルシロキサン（三次元）	5	5	5	5
オリーブ油	15	15	15	15
チタンマイカ	5	5	5	5
ソルビタンセスキオレート	0.3	0.3	0.3	0.3
ゲル化シリコーン	20.6	20.6	20.6	20.6
赤色201	5	5	5	5
黄色4号アルミレーキ	2	2	2	2
ベンガラ	2	2	2	2
香料	0.1	0.1	0.1	0.1
シリコーン1	10			
シリコーン2		10		
シリコーン3			2	
シリコーン4	2	1	5	5
シリコーン5		1	5	7

【0081】＜実施例13～16：配合例＞下記の表4の処方に従って、ヘアブロースプレーを作成した。即ち、処方成分を加熱溶解冷却し、スプレーノズル付き耐圧容器に充填し、天然ガスを注入して密閉し、スプレーを得た。このものは、本発明の必須構成要素である架橋

【表4】

型シリコーンを通常のポリジメチルシロキサン（100 c. s.）に置換したものに比べて髪通りの良さが長く持続した。

【0082】

【表4】

成分	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
ポリメチルシロキサン(100c.s.)	10	10	10	10
ポリメチルシロキサン(1c.s.)	80	80	80	80
シリコーン1	5			
シリコーン2		5		
シリコーン3	5	1	10	
シリコーン4		4		10

【0083】＜実施例17：官能評価＞専門パネラー10名で本発明の化粧料（実施例1）の官能評価を行った。比較例として、シリコーン1をポリジメチルシロキサン（100c. s.）に置換したものをを用いた（比較例1）。評価項目は、しっとり感、水滴を落としたときの撥水性、肌なじみの良さ、上に乗せたメイクアップ料の崩れにくさ、および総合評価とし、「良い」を評点

【表5】

評価項目	実施例の平均評点	比較例の平均評点
しっとり感	4.5	4.0
水滴を落としたときの撥水性	4.4	3.8
肌なじみの良さ	4.6	3.2
メイクアップ料の崩れにくさ	4.4	3.8
総合評価	4.5	3.8

5、「やや良い」を評点4、「普通」を評点3、「やや悪い」を評点2、「悪い」を評点1とした五段階評価で行った。結果を表5に示す。これにより、本発明の化粧料が優れた官能特性を有することがわかる。

【0084】

【表5】

【0085】＜実施例18：官能評価＞専門パネラー10名で本発明の化粧料（実施例8）の官能評価を行った。比較例として、シリコーン4、5をシリコーンワニスに置換したものをを用いた（比較例2）。評価項目は、しっとり感、水滴を落としたときの撥水性、肌なじみの良さ、メイクアップ料の崩れにくさ、および総合評価とし、「良い」を評点5、「やや良い」を評点4、「普

【表6】

評価項目	実施例の平均評点	比較例の平均評点
しっとり感	4.5	3.2
水滴を落としたときの撥水性	4.3	3.8
肌なじみの良さ	4.3	3.2
崩れにくさ	4.4	3.6
総合評価	4.4	3.4

通」を評点3、「やや悪い」を評点2、「悪い」を評点1とした五段階評価で行った。結果を表6に示す。これにより、本発明の化粧料が優れた官能特性を有することがわかる。

【0086】

【表6】

【0087】＜実施例19：官能評価＞専門パネラー10名で本発明の化粧料（実施例12）の官能評価を行った。比較例として、シリコーン4、5をシリコーンワニスに置換したものをを用いた（比較例3）。評価項目は、色移りのしにくさ、水滴を落としたときの撥水性、唇へのなじみの良さ、崩れにくさ、および総合評価とし、「良い」を評点5、「やや良い」を評点4、「普通」を

評点3、「やや悪い」を評点2、「悪い」を評点1とした五段階評価で行った。結果を表7に示す。これにより、本発明の化粧料が優れた官能特性を有することがわかる。

【0088】

【表7】

【表7】

評価項目	実施例の平均評点	比較例の平均評点
色移りのしにくさ	4.3	3.4
水滴を落としたときの撥水性	4.5	4.2
肌なじみの良さ	4.2	3.2
崩れにくさ	4.3	3.4
総合評価	4.4	3.6

【0089】＜実施例20：官能評価＞専門パネラー10名で本発明の化粧料（実施例14）の官能評価を行った。比較例として、シリコーン2、3、4をポリジメチルシロキサンに置換したものをを用いた（比較例4）。評価項目は、ツヤの持続性、水滴を落としたときの撥水性、膚通りの良さ、セットの崩れにくさ、および総合評価とし、「良い」を評点5、「やや良い」を評点4、

「普通」を評点3、「やや悪い」を評点2、「悪い」を評点1とした五段階評価で行った。結果を表8に示す。これにより、本発明の化粧料が優れた官能特性を有することがわかる。

【0090】

【表8】

【表8】

評価項目	実施例の平均評点	比較例の平均評点
艶の持続性	4.3	3.2
水滴を落としたときの撥水性	4.4	4.0
膚通りの良さ	4.5	3.6
崩れにくさ	4.3	3.4
総合評価	4.4	3.6

【0091】＜実施例21：配合例＞次に示す処方に基づいてファンデーションを作成した。即ち、A部をヘンシェルミキサーに秤込んで低速混合し、速度を高速に切り替えてB部を徐々に加えてコーティングした。次いで、これを1mmヘリングボーンスクリーンを装着したバルベライザーで仕上げ粉碎し、金皿に詰めて加圧成形し、ファンデーションを得た。

【0092】（A部）

セリサイト：30重量部

タルク：40重量部

酸化チタン：15重量部

黄色酸化鉄：4重量部

ベンガラ：1重量部

（B部）

スクワラン：5重量部

シリコーン8：5重量部

【0093】

【発明の効果】本発明の化粧料は撥水性と処方成分の相溶性が改善されているため、優れた官能特性と機能を有する。